

СЕКЦИЯ 3.
РЕСУРСОЭФФЕКТИВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ДЛЯ
ТОПЛИВОСЖИГАЮЩИХ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ УСТАНОВОК

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МАГНИЯ НА АКТИВНОСТЬ
АЛЮМОМЕДНОМАГНИЙХРОМОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ В
РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНА

Н.А. Церешко

Институт катализа имени Г. К. Борескова СО РАН

Сжигание топлив в кипящем слое катализатора — один из наиболее перспективных способов получения энергии, поскольку позволяет снизить температуру процесса с 1200-1600 (традиционное сжигание) до 600-750 °С. Благодаря значительному снижению температуры становится возможным уменьшить габариты и вес установок, снизить требования к термохимическим свойствам применяемых конструкционных материалов. Кроме того, при данном способе сжигания могут использоваться различные виды топлива: твёрдое, жидкое, газообразное, а также коммунальные и промышленные отходы, такие как иловые осадки очистных сооружений, отходы нефтедобычи и нефтепереработки. Помимо всего прочего, применение катализаторов глубокого окисления позволяет сократить выбросы токсичных веществ до предельно допустимых значений и ниже [1].

Тем не менее, данный способ имеет ряд недостатков, в частности истирание и унос катализатора в ходе его эксплуатации, фазовые превращения активного компонента из-за термического воздействия. Таким образом, помимо высокой каталитической активности в процессе сжигания, необходимыми требованиями для катализатора кипящего слоя являются термическая стабильность и прочность. Также важным требованием при использовании в промышленных масштабах является относительная дешевизна, что дает преимущество катализаторам на основе переходных металлов перед катализаторами, при получении которых используются драгметаллы.

В качестве модельной реакции при изучении катализаторов для сжигания газообразных топлив в кипящем слое удобно использовать окисление метана, поскольку метан является основным компонентом природного газа, вместе с тем, наиболее тяжело поддающийся окислению [2].

Как известно, введение магния в состав катализатора приводит к увеличению активности в реакции окисления метана [2] и, кроме того, повышает прочность катализатора за счет образования заведомо более прочных шпинельных структур [3].

В данной работе ставилась задача провести сравнительное исследование активности лабораторных образцов оксидных алюмомедномедномедных хромовых катализаторов с различным содержанием оксида магния в модельной реакции окисления метана для определения корреляции между активностью катализаторов и содержанием оксида магния в них. Кроме того, исследовать состав, тек-

стурные и прочностные характеристики данных образцов комплексом физико-химических методов, таких как БЭТ, рентгенофлуоресцентный анализ (РФЛА) и др.

Для исследования было взято пять лабораторных образцов оксидных алюмомедномагнийхромовых ($\text{CuO-MgO-Cr}_2\text{O}_3$ на сферическом носителе $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ фирмы Sasol Germany GmbH (Германия)) катализаторов с различной массовой долей оксида магния.

Все образцы катализаторов были приготовлены в Институте катализа им. Г.К. Борескова методом пропитки носителя по влагоемкости. Пропитка осуществлялась растворами, содержащими бихромат меди и бихромат магния. После пропитки катализаторы подвергались сушке и прокалке.

Удельную поверхность, объем пор и средний радиус пор носителя и катализаторов определяли методом БЭТ. Состав катализаторов определялся методом РФЛА. Текстульные характеристики и химический состав катализаторов приведены в таблице 1.

Табл. 1. Характеристики поверхности, пористой структуры и состава катализаторов и исходного носителя

Образец	Удельная площадь поверхности, $\text{м}^2/\text{г}$	Объем пор, $\text{см}^3/\text{г}$	Средний диаметр пор, нм	Химический состав катализаторов, масс. %			
				MgO	CuO	Cr_2O_3	Al_2O_3
N1	183	0,44	9,7	1,2	1,5	9,7	остальное
N2	181	0,46	10,1	2,1	1,5	9,5	остальное
N3	172	0,44	10,3	2,9	1,5	9,7	остальное
N4	167	0,42	10,2	3,7	1,5	9,3	остальное
N5	171	0,43	10,1	4,6	1,5	9,2	остальное
носитель	205	0,52	10,3	-	-	-	100,0

Исходя из данных таблицы 1 видно, что в целом значения удельной площади поверхности, объема и диаметра пор соразмерны для всех образцов, поскольку для их приготовления использовался один и тот же носитель. Содержание оксидов меди(II) и хрома(III) во всех образцах различается незначительно, содержание оксида магния увеличивается в ряду от N1 до N5.

Тестирование прочности гранул на истирание проводили по методу ASTM D 4058 96. Согласно методике, образец гранулированного катализатора вращается в цилиндрическом барабане в течение определенного времени. Пыль, полученная истиранием и трением, отделяется просеиванием через стандартное сито. Взвешивание остатка и исходного образца позволяет вычислить потерю при истирании.

При проведении модельных реакций окисления метана использовалась более низкая температура по сравнению с температурами процессов каталитического окисления в условиях кипящего слоя, поскольку температуры достижения пятидесятипроцентной конверсии для всех рассматриваемых в работе образцов находятся ниже 700 °С. Кроме того, использование более низких температур связано с ограничениями в эксплуатации установки. Так, при окислении метана температура составляла 500 °С.

В реактор подавали поток исходной реакционной смеси газов: смесь метана и воздуха. Из реактора выходил поток конечной реакционной смеси, концентрация метана в котором измерялась хроматографически при помощи пламенно-ионизационного детектора. При проведении измерений, температура для газовой смеси составляла 500°С.

Для получения значений удельных скоростей варьировали объем подаваемой реакционной смеси. Значение удельной скорости при фиксированном объеме рассчитывалось по формуле:

$$W_V^* = \frac{X \cdot V}{(100 \cdot m)}, \quad (1)$$

где X — концентрация прореагировавшего CH_4 , %;

V — подаваемый в реактор объем смеси газов, мл/мин;

m — масса образца, г.

Навеска образца подбиралась таким образом, чтобы процесс окисления проходил в кинетической области, то есть лимитировался реакцией взаимодействия реагентов с кислородом на поверхности катализатора. Скорость относилась к массе навески образца катализатора.

Для реакции окисления CH_4 справедлива формула:

$$W^* = k \cdot C_1^{a_1} \cdot C_2^{a_2}, \quad (2)$$

где k — константа скорости реакции;

C_1 , C_2 — концентрации реагентов в ходе реакции (пусть 2 соответствует O_2);

a_1 , a_2 — порядки реакции по веществам.

Прологарифмировав последнюю формулу по основанию e, получим:

$$\ln W^* = \ln k + a_1 \ln c_1 + a_2 \ln c_2 \leftrightarrow \ln W^* = a_1 \ln c_1 + \text{const}, \quad (3)$$

После получения значений $\ln W^*$ и $\ln \text{CH}_4$ строился график зависимости (линейная зависимость) первого от второго, представимый как функция вида:

$$a \cdot x + b = y, \quad (4)$$

где a, b — искомые коэффициенты; y и x — значения $\ln W^*$ и $\ln \text{CH}_4$ соответственно при фиксированном в диапазоне крайних точек графика объеме подачи газов (CH_4 — концентрация CH_4 , зарегистрированная газоанализатором после реакции).

Далее из полученной функции находили значение удельной скорости 50-процентной конверсии ($W_{50\%}^*$) при температуре 500 °С.

Значения удельных скоростей полупревращения метана и прочность образцов на истирание приведены в таблице 2.

Табл. 1. Скорость 50-процентной конверсии метана при 500 °С и прочность образцов на истирание

Образец	$W_{50\%}^*$, мл(г·с)·10 ⁻³	Потери массы при истирании, % (ASTM D 4058 96)
N1	28,0	< 1
N2	26,2	< 1
N3	17,7	< 1
N4	18,2	< 1
N5	19,0	< 1

Из таблицы 2 видно, что образцы N1 и N2 проявляют наибольшие значения скорости, незначительно отличающиеся друг от друга. Значения скорости 50-процентной конверсии метана для образцов N3-N5 также незначительно отличаются друг от друга, однако существенно ниже, чем соответствующие показатели первых двух образцов. Стандартная методика определения прочности недостаточно чувствительна для сравнения данных образцов, поскольку значения потери массы всех образцов при истирании незначительны.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Исследование катализаторов глубокого окисления СО и органических веществ для кипящего слоя / Ю.В. Дубинин, Н.А. Языков, А.Д. Симонов, В.А. Яковлев и др. // Катализ в промышленности. - 2013. - N 4. С. 68-76.
2. Поповский В.В. Закономерности глубокого окисления веществ на твердых окисных катализаторах: дис. ... д-ра хим. наук: 02.00.04 / Институт катализа СО АН СССР. - Новосибирск, 1973. - 324 с.
3. Корябкина Н.А. Научные основы приготовления и разработка способа получения высокопрочных магнийсодержащих алюмооксидных носителей: Автореф. Дис... канд. хим. наук: 02.00.15 / Корябкина, Н.А. Ин-т катализа им. Г. К. Борескова СО РАН - Новосибирск. 1992. - 19 с.

Научный руководитель: Ю.В. Дубинин, кхн, нс, Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ ПАРАМЕТРОВ ДУТЬЯ ЭНЕРГОХИМИЧЕСКИХ УСТАНОВОК С ГАЗИФИКАЦИЕЙ ТОПЛИВА

А.Н. Мракин¹, Д.Г. Сотников¹, Р.Б. Табакаев²

Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.¹

Томский политехнический университет²

На сегодняшний день в практике научных исследований все большую популярность приобретают методы термодинамического анализа, основанные на